

УДК- 54.678.5

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІІЗОПРЕНУ ПОЛІАКРИЛАМІДОМ

Проведені діелектричні дослідження модифікації поліізопрену поліакриламідом в діапазоні частот 1 – 100кГц показали існування збільшення молекулярної рухливості груп атомів і сегментів сітчастого поліізопрену із-за зміщень наявних процесів релаксації в сторону високих частот

Ключові слова: поліізопрен, поліакриламід, модифікація, діелектричні втрати

Проведенные диэлектрические исследования модификации полиизопрена полиакриламидом в диапазоне частот 1 - 100 кГц показали существование увеличения молекулярной подвижности групп атомов и сегментов сетчатого полиизопрена из-за смещения существующих процессов релаксации в сторону высоких частот

Ключевые слова: полиизопрен, полиакриламид, модификация, диэлектрические потери

Ф. Г. Фабуляк

Доктор хімічних наук, професор*

Контактний тел.: (044) 406 74 73

Л. Д. Масленнікова

Кандидат хімічних наук, професор*

Контактний тел.: (093) 186 73 50

E-mail: LD-M@i.ua

А. Ю. Острогруд

Аспірант**

Генеральний директор ТОВ «Київгума»

Контактний тел.: (044) 257 90 62

*Кафедра хімії та хімічних технологій

**Київський національний авіаційний університет

пр. Коморова, 1, м. Київ, 03680

1. Вступ

Поліізопренові матеріали знайшли широке застосування в різних галузях промисловості та в побуті. При цьому у науці про полімери в останні роки на одне з перших місць виходить проблема створення нових полімерних композитів. Це матеріали на основі полімерів і наповнювачів органічної і неорганічної природи – скляних і синтетичних волокон, аеросилу, кварцу та ін.. Розробка наукових основ отримання таких матеріалів має принципове значення: вона дозволяє значно розширити коло полімерних матеріалів і різноманітність їх властивостей уже на основі створених і випущених промисловістю полімерів [1-3]. Звісно, що кожен раз, коли виникає необхідність у матеріалі з новим комплексом властивостей, не можна по-новому синтезувати нові полімери і розвивати їх виробництво – це шлях дуже складний, довгий, дорогий, та й не завжди вінчається успіхом. Фізична модифікація існуючих полімерів, їх комбінація з речовинами іншої природи, іншої структури – це один із перспективних шляхів вирішення проблеми. Інший шлях – отримання сплавів полімерів, подібне тому, як отримують сплави металів. Це зовсім новий напрямок у полімерній хімії. З отриманням сплавів полімерів тісно пов'язана інша проблема – лігування полімерів малими додávками інших полімерів (також подібне тому як це робиться в металургії). Але в усіх цих випадках сутність процесів різко відрізняється від процесів, що протікають в металах.

Асортимент пластичних мас і синтетичних смол розшириться за рахунок освоєння нових ма-

рок полімеризаційноздатних олігомерів, мономерів, кополімерів та інших типів сполук.

Максимальне використання полімерних композиційних матеріалів забезпечить вирішення нових складних задач, покращення якості продукції, підвищення продуктивності праці, значно підвищити економічний ефект[4]. В майбутньому найважливішою задачею технічного прогресу буде розробка нових високопродуктивних технологічних процесів, отримання багатотоннажних полімерів і на їх основі – створення нових матеріалів кополімеризацією, радіаційною, хімічною, структурною модифікацією, лігуванням, утворенням сумішей і композитів. При цьому необхідно використовувати нові види волокнистих неорганічних речовин – другого основного складового компонента полімерних композитів.

За кордоном і в нашій країні створені величезні виробництва, що випускають різні типи матеріалів на основі як терморезистивних, так і термопластичних зв'язуючих. В основу цих виробництв покладені фундаментальні дослідження структури і властивостей полімерних композицій і процесів, що відбуваються при затвердінні зв'язуючих в ході формування полімерних матеріалів. При проектуванні і створенні конструкцій із цих матеріалів дуже суттєво, що фактично відсутня стадія отримання композиційного матеріалу як такого: вона завжди пов'язана з стадією формування готового виробу.

Переваги в використанні модифікованих полімерів мають місце із-за суттєвого збільшення фізико-механічних характеристик матеріалу завдяки поєднанню в них властивостей різнорідних матеріалів;

скорочення витрати полімерів; здешевлення матеріалу завдяки введенню в його склад недефіцитних дешевих модифікаторів, можливості у багатьох випадках використовувати суттєву технологію і в результаті цього – відсутності значних капітальних затрат, можливості використання вторинного полімерної сировини і відходів полімерів. Одним з ефективних полімерних модифікаторів, зокрема для модифікації поліізопрену є поліакриламід.

2. Мета роботи

У зв'язку з вищевикладеним необхідно було виявити вплив вмісту поліакриламиду на зміну діелектричної релаксації, дослідити високо- і низькочастотні процеси релаксації модифікованих поліакриламідом поліізопренових еластомерів для оцінки взаємодій амідних груп поліакриламиду з негативними зарядами π -зв'язків та надлишковими зарядами поліізопрену і модифікатора.

3. Матеріали й методи дослідження

Для дослідження впливу поліакриламиду на властивості сітчастих поліізопренових матеріалів використаний натуральний латекс Ревультекс і 8%-ний поліакриламід заводського виробництва. Зразки виготовлялись при ретельній гомогенізації поліакриламиду в латексі. Вміст поліакриламиду складав 1,3,4,6%. Полімеризація сумішевих композицій проводилась при 85°C.

Дослідження проводилися на мості змінного струму Р-5083 на частотах

1-100кГц. Проведені дослідження діелектричних втрат і діелектричної проникності модифікованих поліізопренових матеріалів.

4. Результати експериментальних досліджень

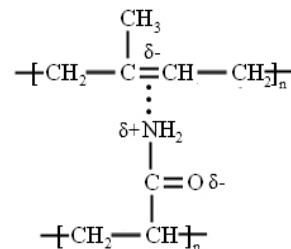
Раніше були проведені дослідження температурних залежностей $\text{tg}\delta$ по впливу низькомолекулярних добавок на реакційну поведінку 8%-ого поліакриламиду. Установлено наявність зміщення процесів релаксації сегментів макромолекул в сторону більш високих температур, а дипольно-групового процесу – в сторону більш низьких температур – одночасно з обмеженням рухливості сегментів із-за сумарної зміни упаковки міжвузлових ланцюгів макромолекул, яка полегшує рухливість груп. Представляють інтерес одержані результати по виявленню діелектричних втрат поліакриламиду різної концентрації у воді. Якщо для 9%-ого водного розчину поліакриламиду в температурній шкалі проявляється основний процес релаксації в області низьких температур, то для 19%-ого поліакриламиду цей процес ще більше зміщується в сторону низьких температур і максимум $\text{tg}\delta$ значно більший по величині, то для сухого поліакриламиду процес релаксації проявляється при високій температурі дуже малої інтенсивності [5]. Це показує, що в поліакриламіді існує щільна упаковка між макромолекулярними ланцюгами із-за взаємодій груп – CONH₂ сусідніх макромолекул, тобто відсутні ступені

свободи кінетичних релаксаторів, тоді як в розчинах поліакриламиду створюється умови вільної рухливості ланцюгів макромолекул і їх орієнтації при накладанні електричного поля. В розчинах поліакриламиду вода руйнує взаємодії – створює умови релаксаційної поведінки.

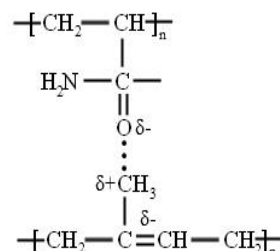
Особливістю досліджуваних сумішевих систем поліізопрен – поліакриламід є те, що поліізопрен володіє від'ємними π -зв'язками, які відтягують електронну густину (електронні хмари) і створюють надлишкові заряди (δ^-) з одночасним формуванням надлишкових зарядів (δ^+) груп атомів полімерної ланки, а в амідних групах поліакриламиду карбоніл відтягує електронні хмари і також формуються надлишкові і надлишкові заряди. Необхідно відмітити, що навіть у вулканізованому поліізопрені наявність π – зв'язків зменшується на 3-5 %.

Так як формуються фізичні взаємодії -NH₂(δ^+) з π -зв'язком одної макромолекули поліізопрену, а інша макромолекула поліізопрену взаємодіє π -зв'язком з позитивною молекулярною ланкою поліакриламиду (δ^+), то це приводить до того, що макромолекула поліакриламиду частково або ж повністю знаходиться між макромолекулами поліізопрену. Тому в зв'язку з тим, що макромолекули поліакриламиду входять в міжмолекулярний простір поліізопрену з розміщенням їх по довжині ланцюга макромолекул, то створюються умови збільшення гнучкості макромолекул поліізопрену, що приводить до збільшення рухливості груп і сегментів сітки полімеру.

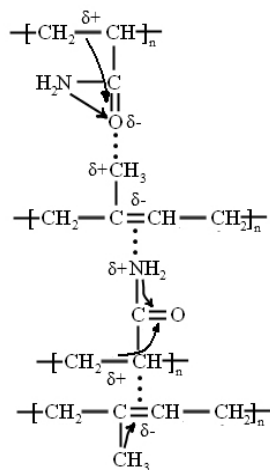
Характер фізичних взаємодій можна зобразити наступним чином:



I. Взаємодія надлишкового заряду азоту амідної групи з π -зв'язками поліізопрену



II. Взаємодія надлишкового заряду карбонілу амідної групи поліакриламиду з надлишковим зарядом CH₃-групи поліізопрену



III. Взаємодія поліакриламіду з макромолекулами поліізопрену. Дві макромолекули поліакриламіду вступили у фізичну взаємодію з двома макромолекулами поліізопрену

На рис.1 приведена частотна залежність діелектричних втрат для вихідного еластомеру і модифікованого поліакриламідом.

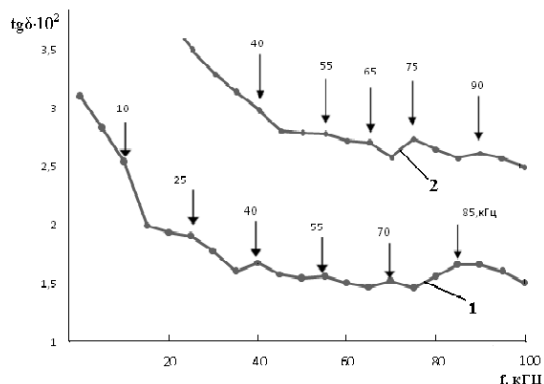


Рис.1. Залежність діелектричних втрат tgδ від частоти f, кГц: 1 – поліізопрен; 2 – поліізопрен з вмістом 1% поліакриламід

Як видно (рис. 1.) проявляється шість процесів релаксації – при 85кГц дипольно-груповий ,незначної величини, при 70 кГц груп атомів більших по величині в порівнянні з першим процесом. Процес релаксації, що проявляється в області 55 кГц - це середньої величини релаксатори між сегментами міжвузлових ланцюгів і дипольно-груповими процесами релаксації . В областях 40, 27 і 10 кГц – проявляються сегменти полімерної сітки.

Для модифікованого поліізопренового матеріалу з вмістом 1,0% поліакриламід (рис 1. – крива 2.) наявні процеси релаксації зміщені в сторону високих частот, тобто збільшується молекулярна рухливість релаксуючих кінетичних одиниць із-за збільшення вільного об'єму між молекулами поліізопрену і за наявності між ними фізично провзаємодіяних макромолекул поліакриламід, що сформулювало більшу гнучкість поліізопренових макромолекул.

Вплив поліакриламід на зміну проявлення релаксаційних процесів при вмісті поліакриламід не тільки 1%, але і 3,4 і 6% наглядно демонструють на рис 2.

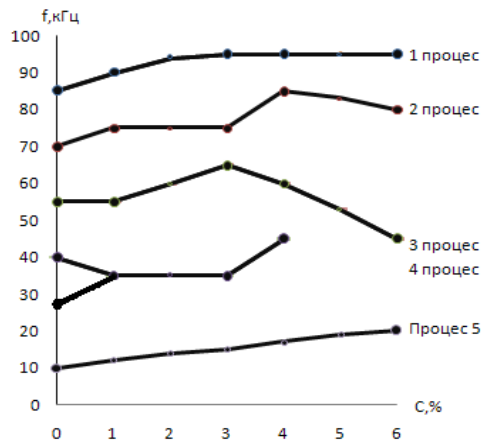


Рис. 2 Залежності зміни частоти f, кГц проявлення процесів релаксації в поліізопрені при різних вмістах поліакриламід

Як видно із рис. 2 процес релаксації з вмістом 3% мотидифікатора практично не зміщується, але 4% модифікатора приводить до значного зміщення в сторону високих частот , 6% поліакриламід приводить до зміщення його в сторону менших частот. Сегментальна рухливість міжвузлових ланцюгів макромолекул поліізопрену (27 кГц при 0%) зміщується в сторону високих частот (0-1%), потім залишається постійною (з 2 до 3 %) і зміщується в сторону високих частот (з 3 до 4%) . Процес релаксації сигментів сітки при 10 кГц (0% модифікатора) проявляється в модифікованому поліізопрені при вмісті поліакриламід 6% зі зміщенням в сторону високих частот до 20 кГц, що вказує на збільшення молекулярної рухливості в полімерній системі.

Загальний аналіз характеру зміни проявлення релаксаційних процесів вказує на те, що в основному проходить їх зміщення в сторону високих частот, що вказує на збільшення молекулярної рухливості сигментів сітки і дипольно-групового поцесу релаксації з складним характером змін рухливості релаксаторів середніх величин (2 і 3 процеси релаксації).

Таким чином, викладені результати досліджень служать основою вибору модифікованих поліакриламідом поліізопренових матеріалів з бажаною молекулярною рухливістю.

Проведені дослідження зміни діелектричної проникненості в поліізопреновому матеріалі з вмістом поліакриламід показали, що графічна залежність ε' = φ(c) описується нелінійною залежністю.

При вмісті 1% поліакриламід (рис. 3.) має місце екстремум, а при 4,0% глибокий мінімум. Великий енергетичний стан модифікованого поліізопрену з вмістом 1% поліакриламід дає можливість допустити про існування одночасного збільшення міцності модифікованого поліізопрену і його лінійного видовження. Модифікований еластомер з вмістом 4,0% поліакриламід, тобто найменшої величини ε', володіє

найменшою сумарною поляризацією і тому високим електроізоляційними властивостями.

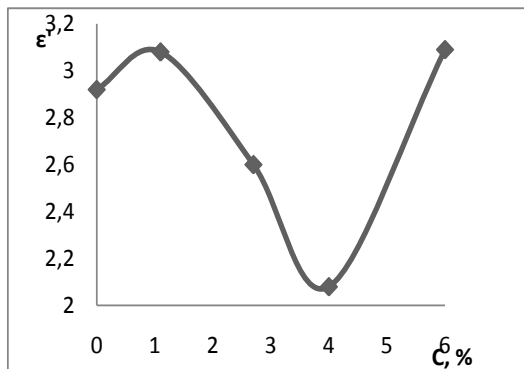


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності ϵ' від вмісту поліакриламід у поліізопрені

5. Висновки

1. Проведено дослідження впливу поліакриламід на релаксаційну поведінку поліізопрену. Показано, що присутність поліакриламід в полімерній системі приводить до зміщення процесів релаксації в сторону високих частот.
2. Установлено, що поліакриламід впроваджується в міжмолекулярний простір поліізопрену і створює вільний простір між його макромолекулами, що приводить до збільшення гнучкості та умов взаємодій між полімерами з можливим частковим збільшенням жорсткості.
3. Проведеними дослідженнями діелектричної проникності установлено, що при вмісті 4% поліакриламід в поліізопрені має місце глибокий мінімум ϵ' . Це вказує на те, що такий модифікований поліізопрен володіє найкращим електроізоляційними властивостями.

Література

1. Еркова, Л.Н. Латексы [Латексы] / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик. -Л.: Химия, 1983. с.37-40.
2. Кузнецов, В.Л. [Латексы: свойства, модификация, ассортимент] / В.Л. Кузнецов, С.А. Штейнберг и др. -М.: изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 1984. С. 11-46.
3. Масленникова, Л.Д. [Полимерні композити] / Л.Д. Масленникова. -К.: Феникс, 2011. – 299 с.
4. Фабуляк, Ф.Г. [Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров] Ф.Г.Фабуляк. -К.: Наукова Думка, 1991, - 304с.

Abstract

Despite the large number of produced polymer modified materials, until now little attention was paid to studies of the structure of modified latex. This article analyzes the results of dielectric studies of the polyisoprene modified by polyacrylamide. The dielectric studies of the systems polyisoprene-polyacrylamide showed that polyisoprene has had π -bonds which abducted the electron density and created excess charges with simultaneous formation of excess charges of the monomer chain atom groups. And in amide groups of polyacrylamide a carbonyl abducted electron clouds and also generated excess charges. This led to the fact that the macromolecules of polyacrylamide were placed partially or fully between macromolecules of polyisoprene, and as a result, they created conditions for increase of elasticity of polyisoprene. The results could be the basis for selection of the polyisoprene materials modified by polyacrylamide with the desired molecular mobility. The modification of polyisoprene by small amount of polyacrylamide permitted to assume the existence of simultaneous increase of strength of the modified polyisoprene and its linear extension. The modification of elastomer by the greater amount of polyacrylamide led to high electrical insulation properties.

Keywords: polyisoprene, polyacrylamide, modification, dielectric losses